

553, 062

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)(19) Organisation Mondiale de la Propriété
Intellectuelle
Bureau international(43) Date de la publication internationale
21 octobre 2004 (21.10.2004)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2004/090037 A1(51) Classification internationale des brevets⁷ :
C08L 83/04, 83/06, H01B 1/12(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR2004/000708

(22) Date de dépôt international : 23 mars 2004 (23.03.2004)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
FR 03 04153 3 avril 2003 (03.04.2003) FR(71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) : RHO-
DIA CHIMIE [FR/FR]; 26, quai Alphonse Le Gallo,
F-92512 BOULOGNE BILLANCOURT (FR).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) : BARRAN-
DON, Georges [FR/FR]; Le Champ, Cidex D44, F-69440
MORNANT (FR). GEORGE, Catherine [FR/FR]; 2
bis, rue des Mourrons, F-69290 SAINT GENIS LES OL-
LIERES (FR). VERGELATI, Carroll [FR/FR]; Lieu-dit
"Villeneuve", F-38118 SAINT BAUDILLE DE LA TOUR
(FR). GIRAUD, Yves [FR/FR]; 11, rue du Brulet, F-69110
SAINT FOY LES LYON (FR).(74) Mandataire : TROLLET, Maurice; Centre de
Recherches de Lyon, Direction de la Propriété Indus-
trielle, BP 62, F-69192 SAINT FONS (FR).(81) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de
protection nationale disponible) : AE, AG, AL, AM, AT,
AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO,
CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB,
GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG,
KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG,
MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH,
PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN,
TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.(84) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de
protection régionale disponible) : ARIPO (BW, GH, GM,
KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasi-
en (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), européen (AT,
BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR,
HU, IE, IT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR),
OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML,
MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée :

- avec rapport de recherche internationale
- avant l'expiration du délai prévu pour la modification des revendications, sera republiée si des modifications sont reçues

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abréviations, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de la Gazette du PCT.

(54) Title: SETTING COMPOSITION FOR A BATTERY ELECTROLYTE

(54) Titre : COMPOSITION RETICULABLE POUR ELECTROLYTE DE BATTERIE

(57) Abstract: The invention relates to batteries and polymeric electrolytes for batteries, in particular, lithium batteries. A polymerisable composition or setting composition by condensation with dehydrogenation for battery electrolytes comprises a) at least one organohydrogenopolysiloxane (POS) (A) with at least two hydrogen atoms directly connected to the silicon atoms per molecule, b) at least one organohydroxypolysiloxane (POS) (B) with at least 2 OH groups directly attached to the silicon atoms per molecule, c) an effective quantity of a catalyst for condensation with dehydrogenation (C) and d) at least one electrolyte salt (D) with the proviso that the POS (A) and/or the POS (B) comprises at least one siloxyl group per molecule with one polyoxyalkylene ether function (Poa).

(57) Abrégé : Le domaine de la présente invention concerne le domaine des batteries et des électrolytes polymères pour batteries et plus particulièrement le domaine des batteries au lithium. L'invention concerne une composition polymérisable et/ou réticulable par déshydrogéné-condensation pour électrolyte de batterie comprenant : a) au moins un organohydrogénéopolysiloxane (POS) (A) ayant, par molécule, au moins 2 atomes d'hydrogène directement liés aux atomes de silicium ; b) au moins un organohydroxypolysiloxane (POS) (B) ayant, par molécule, au moins 2 groupements -OH directement liés aux atomes de silicium ; c) une quantité efficace d'un catalyseur de déshydrogéné-condensation (C) ; et d) au moins un sel électrolyte (D) ; avec comme condition que le POS (A) et/ou le POS (B) comporte(nt) par molécule au moins un motif siloxyle comprenant une fonction éther de polyoxyalkylène (Poa).

WO 2004/090037 A1

Composition réticulable pour électrolyte de batterie

Le domaine de la présente invention concerne le domaine des batteries et
5 des électrolytes polymères pour batteries et plus particulièrement le domaine des batteries au lithium.

Plus précisément, la présente invention a pour objet une nouvelle
composition polymérisable et/ou réticulable pour électrolyte de batterie, un nouvel
électrolyte polymère obtenu par polymérisation et/ou réticulation de cette nouvelle
10 composition ainsi qu'une nouvelle batterie polymère.

Historiquement, les batteries au plomb ont été les plus couramment
utilisées. Cependant, la technologie au plomb avait de nombreux inconvénients
liés au poids des batteries, à la fragilité en cours de fonctionnement ainsi qu'à
l'utilisation d'un liquide corrosif. Ceci a conduit au développement de batteries
15 alcalines dont les électrodes étaient soit à base de nickel et de cadmium
(batteries nickel-cadmium), soit à base d'oxyde de nickel et de zinc (batteries
zinc-nickel), soit à base d'oxyde d'argent couplé à du zinc, du cadmium ou du fer
(batteries à l'oxyde d'argent). Toutes ces technologies utilisent une solution de
potasse comme électrolyte et présentent comme inconvénient majeur une densité
20 d'énergie massique faible au regard des besoins liés au développement des
équipements portables. C'est ainsi que les fabricants ont développés une
nouvelle filière basée sur des batteries au lithium utilisant une électrode négative
à base de lithium métallique (d'où l'appellation batterie « lithium-métal »).
Cependant, les problèmes liés à une mauvaise reconstitution de l'électrode
25 négative de lithium au cours des charges successives a vite débouchés sur un
nouveau type d'électrode négative à base de carbone, utilisé comme composé
d'insertion du lithium (d'où l'appellation batterie « lithium-ion »).

Pour les batteries au lithium, le principe de fonctionnement se résume de la
manière suivante :

30 Au cours de la charge électrochimique, les ions de métal de transition du
matériau d'électrode positive sont oxydés, ce qui induit la désintercalation du
lithium. La circulation des électrons est imposée dans le circuit extérieur et une
quantité équivalente molaire d'ions lithium traversent l'électrolyte qui est un
conducteur ionique et isolant électronique. Ceci permet l'intercalation du lithium à
35 l'électrode négative. Lors de la décharge de la batterie, c'est-à-dire en cours
d'utilisation, c'est le phénomène inverse qui s'opère spontanément.

Dans les batteries, le conducteur ionique ou électrolyte, qui sépare les
électrodes, est un élément clé. D'une part, son état, liquide, solide ou gélifié

affecte la sûreté du système et d'autre part, sa conductivité détermine la gamme de température de fonctionnement. Des électrolytes liquides à base de carbonates sont couramment utilisés. Cependant, ils ne présentent pas les conditions optimums de sécurité liées à la manipulation d'un liquide corrosif. En effet, ce type de batterie peut-être le siège d'incidents tels qu'un emballement thermique conduisant à la formation de gaz, augmentant ainsi la pression interne de la batterie et le risque d'explosion. C'est pour cette raison que des normes strictes de sécurité imposent aux fabricants l'usage de boîtiers sophistiqués, augmentant ainsi le prix de revient d'une unité.

Afin de palier à cet inconvénient majeur, l'industrie des batteries a développé une nouvelle technologie basée sur des électrolytes polymères solides à anode de lithium, d'où l'appellation de « batterie lithium-polymère ».

Du fait de son caractère solide et sous forme de film, ce nouveau type d'électrolyte permet le développement de batterie plus sûre et ayant une grande variété de formes. La faible épaisseur des films constitués permet une augmentation du rendement énergétique à faible densité de courant. L'un des premiers « polymères secs » étudié a été le polyoxyéthylène pour des applications de transport. Cependant, l'un des inconvénients de ce type de polymère est lié à une faible conductivité pour une utilisation à température ambiante et à fortiori aux basses températures. C'est donc un des inconvénients majeurs qui devient critique pour une utilisation de ces batteries dans des conditions extrêmes comme par exemple pour les batteries de satellites géostationnaires en cours de fonctionnement dans l'espace.

Les professionnels concernés ont donc cherché à mettre au point de nouveaux électrolytes polymères. A titre illustratif, la demande internationale WO2000/25323 décrit une composition réticulable pour former un électrolyte polymère de batterie comprenant un polysiloxane constitué de groupements polyoxyéthylènes ou de groupements carbonates cycliques ayant au moins deux SiH réactifs, un réticulant ayant au moins deux groupements réactifs de type alcényle, un catalyseur d'hydrosilylation et un sel électrolyte. Cette composition est réticulée thermiquement par chauffage entre 70 et 100°C pendant une durée d'environ 6 heures pour obtenir un polymère électrolyte. Les inconvénients majeurs de ce type de préparation sont liés au prix de revient élevé des matières premières, notamment dans le cas des huiles vinyliées associées à des huiles à fonctions SiH ce qui est un frein à une application industrielle.

Les industries du domaine technique considéré sont donc dans l'attente de nouvelles compositions pour électrolyte de batterie permettant d'obtenir des polymères électrolytes ayant des niveaux suffisants de conductivité dans une gamme de température adaptée allant de -20° à +80°C et des électrolytes polymères utilisant des matières premières à prix de revient le plus bas possible.

L'objectif principal de la présente invention est donc de proposer une nouvelle composition polymérisable et/ou réticulable pour électrolyte polymère de batterie permettant d'obtenir des polymères électrolytes ayant des niveaux suffisants de conductivité pour une utilisation dans une gamme de température adaptée allant de -20° à +80°C.

Un autre objectif de la présente invention est de fournir de nouvelles compositions pour électrolyte polymère de batterie polymérisable et/ou réticulable dont les composants sont des matières premières à prix de revient le plus bas possible, en l'occurrence à des prix de revient inférieurs aux compositions de l'art antérieur utilisant des compositions à base d'huiles vinyliées associées à des huiles à fonctions SiH.

L'invention vise également l'obtention d'un électrolyte polymère solide par polymérisation et/ou réticulation de la composition selon l'invention.

L'invention a aussi pour but de fournir une batterie polymère et plus particulièrement une batterie lithium polymère.

Ces objectifs parmi d'autres sont atteints par la présente invention qui concerne une composition polymérisable et/ou réticulable par déshydrogénécondensation pour électrolyte de batterie comprenant :

- a) au moins un organohydrogénopolysiloxane (POS) (A) ayant, par molécule, au moins 2 atomes d'hydrogène directement liés aux atomes de silicium ;
- b) au moins un organohydroxypolysiloxane (POS) (B) ayant, par molécule, au moins 2 groupements -OH directement liés aux atomes de silicium ;
- c) une quantité efficace d'au moins un catalyseur de déshydrogénécondensation (C) ; et
- d) au moins un sel électrolyte (D) ;

avec comme condition supplémentaire que le POS (A) et/ou le POS (B) comporte(nt) par molécule au moins un motifs siloxyle comprenant au moins un groupement directement lié à un atome de silicium comprenant une fonction éther de polyoxyalkylène (Poa).

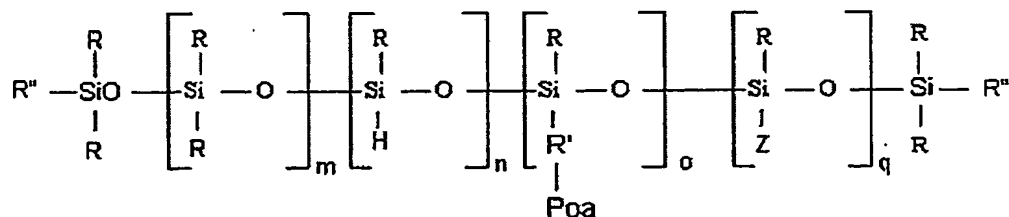
Selon une première variante, l'invention concerne une composition polymérisable et/ou réticulable par déshydrogéné-condensation pour électrolyte de batterie comprenant :

- a) au moins un organohydrogénopolysiloxane (POS) (A) ayant, par molécule, au moins 2 atomes d'hydrogène directement liés aux atomes de silicium et au moins un groupement directement lié à un atome de silicium comprenant une fonction éther de polyoxyalkylène (Poa);
- b) au moins un organohydroxypolysiloxane (POS) (B) ayant, par molécule, au moins 2 groupements -OH directement liés aux atomes de silicium,
- c) une quantité efficace d'au moins un catalyseur de déshydrogéné-condensation (C) ; et
- d) au moins un sel électrolyte (D).

L'expression « composition polymérisable et/ou réticulable par déshydrogéné-condensation » signifie que la composition selon l'invention a une aptitude à polymériser et/ou réticuler par une réaction de déshydrogéné-condensation. Les motifs réactifs concernés de la composition sont d'une part les polyorganosiloxanes (ou POS) à motifs SiH et d'autre part les POS à motifs SiOH. La déshydrogéné-condensation entre ces motifs réactifs silicones conduit à la formation de liaisons $\equiv\text{Si-O-Si}\equiv$ conduisant à la formation de réseaux et à la libération d'hydrogène gazeux.

De manière préférée, la fonction éther de polyoxyalkylène (Poa) du (POS) (A) est de type éther de polyoxyéthylène et/ou éther de polyoxypropylène.

Plus particulièrement, le (POS) (A) est un copolymère essentiellement linéaire statistique, séquencé ou à bloc, de formule générale moyenne (I) suivante :



et pouvant éventuellement comporter des motifs de formule $\text{RSiO}_{3/2}$ (T) (le % de motifs T maximum sera déterminé de manière à ce que la composition reste sous une forme liquide),

formule dans laquelle :

- les symboles R', identiques ou différents entre eux, représentent chacun un radical comprenant de 2 à 50 atomes de carbone ;
- les symboles R et R'', identiques ou différents entre eux, représentent chacun :

- un hydrogène, un radical alkyle linéaire ou ramifié contenant 1 à 8 atomes de carbone, éventuellement substitué par au moins un halogène, de préférence le fluor, les radicaux alkyle étant de préférence méthyle, éthyle, propyle, octyle et 3,3,3-trifluoropropyle,
- 5 - un radical cycloalkyle contenant entre 5 et 8 atomes de carbone cycliques, éventuellement substitué,
- un radical aryle contenant entre 6 et 12 atomes de carbone, éventuellement substitué, ou
- une partie aralkyle ayant une partie alkyle contenant entre 5 et 14 atomes de carbone et une partie aryle contenant entre 6 et 12 atomes de carbone, substituée éventuellement sur la partie aryle par des halogènes, des alkyles et/ou des alcoyles contenant 1 à 3 atomes de carbone,
- 10 - les symboles Z, identiques ou différents entre eux, représentent chacun un radical hydroxyle ou alkoxyle,
- 15 - les symboles Poa, identiques ou différents entre eux, représentent chacun des groupements de type éther de polyoxyalkylène, de préférence éther de polyoxyéthylène et/ou éther de polyoxypropylène;
- m est un nombre entier ou fractionnaire supérieur ou égal à 0 ;
- n est un nombre entier ou fractionnaire supérieur ou égal à 2 et éventuellement peut-être égal à 0 avec comme condition que lorsque n est égal à 0 alors les deux groupements R'' sont des atomes d'hydrogène ;
- 20 - o est un nombre entier ou fractionnaire supérieur ou égal à 1, et
- q est un nombre entier ou fractionnaire supérieur ou égal à 0.

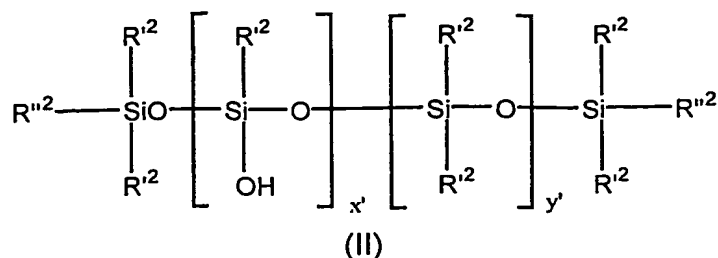
25 De manière préférentielle, m et n sont compris entre 2 et 200 ; o est compris entre 1 et 50 et q est compris entre 0 et 10.

En particulier, les groupements éther de polyoxyalkylène (-R'-Poa) sont choisis parmi les groupements suivants :

- $(\text{CH}_2)_3\text{-O-(CH}_2\text{CH}_2\text{-O)}_m\text{-CH}_3$; $(\text{CH}_2)_2\text{-O-(CH}_2\text{CH}_2\text{-O)}_m\text{-CH}_3$;
- 30 - $(\text{CH}_2)_3\text{-O-(CH(CH}_3\text{)-CH}_2\text{-O)}_m\text{-CH}_3$ et $(\text{CH}_2)_2\text{-O-(CH(CH}_3\text{)-CH}_2\text{-O)}_m\text{-CH}_3$, avec $m \leq 14$ et de préférence compris entre 5 et 12, de préférence compris entre 5 et 14 et encore plus préférentiellement égal à 6.

Selon un mode particulier, le (POS) (B) est un copolymère essentiellement linéaire statistique, séquencé ou à bloc, de formule générale moyenne (II) suivante :

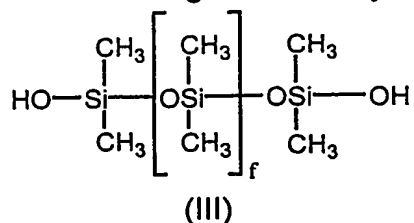
35



et pouvant éventuellement comporter des motifs de formule $\text{RSiO}_{3/2}$ (T),
formule dans laquelle :

- 5 - x' est un nombre entier ou fractionnaire supérieur ou égal à 2 et pouvant éventuellement être égal à 0 ; préférentiellement compris entre 2 et 200 et encore plus préférentiellement compris entre 2 et 50.
- y' est un nombre entier ou fractionnaire variant entre 0 et 200 ; préférentiellement entre 1 et 200 et encore plus préférentiellement entre 1 et 50.
- 10 - les symboles R^2 et R''^2 , identiques ou différents entre eux, représentent chacun :
 - un radical alkyle linéaire ou ramifié contenant 1 à 8 atomes de carbone, éventuellement substitué par au moins un halogène, de préférence le fluor, les radicaux alkyle étant de préférence méthyle, éthyle, propyle, octyle et 3,3,3-trifluoropropyle,
 - 15 • un radical cycloalkyle contenant entre 5 et 8 atomes de carbone cycliques, éventuellement substitué,
 - un radical aryle contenant entre 6 et 12 atomes de carbone éventuellement substitué, et/ou
 - 20 • une partie aralkyle ayant une partie alkyle contenant entre 5 et 14 atomes de carbone et une partie aryle contenant entre 6 et 12 atomes de carbone, substituée éventuellement sur la partie aryle, avec comme condition que lorsque $x' = 0$ alors les deux groupements R''^2
 - 25 correspondent à ---OH .

De préférence, au moins 80 % en nombre des groupes R^2 sont des groupes méthyles liés directement aux atomes de silicium. Dans le cadre de la présente invention, on préfère plus spécialement utiliser les POS (B) de type α,ω -bis (hydroxy)polydiméthylsiloxane de formule générale moyenne (III) suivante :



avec f supérieur ou égal à 0, de préférence $0 \leq f \leq 200$ et de préférence $0 \leq f \leq 10$.

Par quantité efficace d'au moins un catalyseur de déshydrogéné-condensation (C), on entend, au sens de l'invention, la quantité suffisante pour amorcer la polymérisation ou réticulation. Cette quantité doit être la plus faible possible afin de permettre une meilleure conservation dans le temps de la composition. Des concentrations utiles en catalyseur se situent entre $1 \cdot 10^{-6}$ et 5, de préférence entre $1 \cdot 10^{-6}$ et $1 \cdot 10^{-2}$ parties en poids de la matière sèche en polymère organosiloxane à faire réagir.

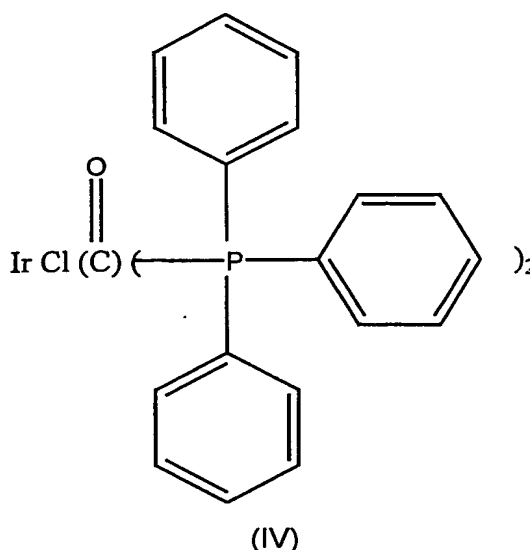
Tout catalyseur susceptible d'initier une réaction de déshydrogéné-condensation pourra convenir. Par exemple, on peut utiliser un complexe du rhodium ($\text{RhCl}_3 [(\text{C}_8\text{H}_{17})_2\text{S}]_3$) cité dans le brevet américain US-B-4,262,107, un complexe du platine tel que le catalyseur de Karstedt, les catalyseurs métalliques à base de platine, de rhodium, de palladium, de plutonium ou d'iridium. Comme catalyseur à base d'iridium on peut citer les composés suivants :

$\text{Ir Cl (CO) (TPP)}_2$, $\text{Ir (CO)}_2 (\text{acac})$; $\text{Ir H(Cl)}_2 (\text{TPP})_3$; $[\text{Ir Cl (Cyclooctène)}_2]_2$
 Ir I(CO)(TPP)_2 et Ir H(CO)(TPP)_3 formules dans lesquelles TPP signifie un groupement triphénylphosphine et acac un groupement acétylacétonate.

On peut aussi utiliser des catalyseurs d'alkali, d'amines, de nickel colloïdale ou le dilaurate de dibutylétain (voir l'ouvrage de NOLL « Chemistry and technology of silicones », page 205, Academic Press, 1968 – 2^{ème} édition). D'autres catalyseurs tels que des dérivés de bore de type tris (pentafluorophényl)borane sont décrits dans la demande de brevet français FR-A-2 806 930.

De manière préférée, le catalyseur de déshydrogéné-condensation (C) est choisi parmi le groupe constitué des composés suivants :

le dilaurate de dibutylétain, le catalyseur de Karstedt et le catalyseur d'iridium (complexe de Vaska) de formule (IV) suivante :



Selon un mode particulier de l'invention, lorsque le catalyseur de
 5 déshydrogéné-condensation (C) est à base d'étain ou de platine, les proportions
 des POS (A) et POS (B) sont déterminées de manière à ce que le ratio:

$$r^1 = \text{nombre de SiH du POS (A)} / \text{nombre de SiOH du POS (B)}$$

soit compris entre 0,5 et 5 et de préférence entre 0,9 et 2,1.

10 Selon une caractéristique remarquable de l'invention, le sel électrolyte (D)
 est constitué :

- d'un cation choisi parmi le groupe constitué par les entités suivantes : les
 cations métalliques, les ions ammoniums, les ions amidiniums et les ions
 guanidiums ; et

15 - d'un anion choisi parmi le groupe constitué par les entités suivantes : les
 ions chlorures, les ions bromures, les ions iodures, les ions perchlorates, les
 ions thycyanates, les ions tétrafluoroborates, les ions nitrates, AsF_6^- , PF_6^- ,
 les ions stéarylsulfonates, les ions trifluorométhanesulfonates, les ions
 octylsulfonates, les ions dodécylbenzènesulfonates, R^4SO_3^- , (R^4SO_2)
 20 $(\text{R}^5\text{SO}_2)\text{N}^-$ et $(\text{R}^4\text{SO}_2)(\text{R}^5\text{SO}_2)(\text{R}^6\text{SO}_2)\text{C}^-$, dans chaque formule les radicaux
 R^4 , R^5 et R^6 sont identiques ou différents et représentent des groupements
 électro-attracteurs.

D'une manière avantageuse, les radicaux R^4 , R^5 et R^6 sont choisis parmi
 des groupements électro-attracteurs de type perfluoroaryle ou perfluoroalkyle
 25 comprenant de 1 à 6 atomes de carbone.

Selon une variante de l'invention, le sel électrolyte (D) comprend un cation
 métallique choisi parmi les métaux alcalins et alcalino-terreux des groupes 1 et 2
 de la classification périodique [Chem. & Eng. News, vol 63, n°5, 26 du 4 Février

1985]. En particulier, le cation métallique est soit de type lithium soit choisi parmi les métaux de transition, par exemple le manganèse, le fer, le cobalt, le nickel, le cuivre, le zinc, le calcium, le manganèse ou l'argent. Les sels électrolytes de type lithium utiles selon l'invention peuvent être choisis parmi le groupe constitué par
5 les composés suivants :
 LiClO_4 , LiBF_4 , LiPF_6 , LiAsF_6 , LiCF_3SO_3 , $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$, $\text{Li}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ et un mélange de ces composés.

D'une manière préférentielle, la quantité de sel électrolyte de lithium de la composition est définie de façon à ce que le ratio molaire O/Li soit compris entre
10 15 et 40, préférentiellement entre 10 et 30 et encore plus préférentiellement compris entre 20 et 25.

Bien que l'électrolyte selon l'invention soit un polymère solide après réticulation et/ou polymérisation, l'enseignement de l'invention ne se limite pas au
15 seul solide. En effet, on peut adjoindre à la composition un électrolyte organique (E) afin d'obtenir après réticulation et/ou polymérisation une forme liquide ou gélifiée. Le choix se portera de préférence sur les composés choisis parmi le groupe constitué du carbonate de propylène, carbonate d'éthylène, carbonate de diéthyle, carbonate de diméthyle, carbonate d'éthylméthyle, γ -butyrolactone, 1,3-
20 dioxolane, diméthoxyéthane, tétrahydrofurane, diméthyl sulfoxyde et polyéthylène glycol diméthyléther.

L'invention concerne également un électrolyte polymère pour batterie obtenu par polymérisation et/ou réticulation par voie de déshydrogéné-condensation de la
25 composition polymérisable et/ou réticulable selon l'invention décrite ci-dessus. Ladite déshydrogéné-condensation peut être éventuellement initiée par thermoactivation du catalyseur (C). Suivant le type de catalyseur utilisé pour initier la réaction, il peut être nécessaire de chauffer le milieu réactionnel à des températures supérieures à 65°C. On utilisera de préférence des températures
30 comprises entre 70 et 130°C. Le catalyseur (C) peut être mis en œuvre tel quel ou en solution dans un solvant. Les solvants utilisables pour les catalyseurs sont très nombreux et variés et sont choisis selon le catalyseur utilisé et les autres constituants de la composition ainsi préparée. En général, les solvants peuvent être des alcools, des esters, des éthers, des cétones, l'eau à l'état de traces et les
35 carbonates.

Les alcools couramment employés sont le para-tolyl-éthanol, l'isopropyl-benzyl-alcool, l'alcool benzylique, le méthanol, l'éthanol, le propanol, l'isopropanol et le butanol. Les éthers communément utilisés sont le méthoxy-2-éthanol,

l'éthoxy-2-éthanol, le diéthylène-glycol, di-n-butyléther. Les esters usuels sont le dibutylmaléate, diméthyl-éthylmalonate, salicylate de méthyle, dioctyladipate, tartrate de butyle, lactate d'éthyle, lactate de n-butyle, lactate d'isopropyle. D'autres solvants utilisables entrant dans les autres catégories de solvants citées
5 ci-dessus sont l'acétonitrile, le benzonitrile, l'acétone, le cyclohexanone, le toluène et le tétrahydrofurane.

La durée de réaction requise varie en fonction du type de catalyseur et la température utilisée pour la réaction.

10 La composition selon l'invention peut aussi comprendre des agents de renfort afin d'améliorer les propriétés mécaniques de l'électrolyte polymère obtenu après polymérisation et/ou réticulation. Par exemple, la composition selon l'invention pourra éventuellement comprendre de la silice traitée, de l'alumine traitée ou des résines polyorganosiloxanes.

15 Un autre objet de l'invention est une batterie comprenant l'électrolyte polymère obtenu par polymérisation et/ou réticulation décrit ci-dessus, placé entre une anode et une cathode. D'une manière avantageuse, au moins un des constituants de la cathode est choisi parmi le groupe constitué des entités suivantes :

20 lithium métallique, alliages de lithium, matériaux inorganiques comprenant des insertions de lithium et matériaux carbonatés comprenant des insertions de lithium.

L'application de ces batteries est particulièrement adaptée pour les domaines de stockage de l'électricité suivants : les alimentations de secours pour
25 les systèmes industriels et de télécommunication, les alimentations secondaires des équipements portables, les batteries pour applications satellites géostationnaires et les batteries pour véhicule électrique et hybride

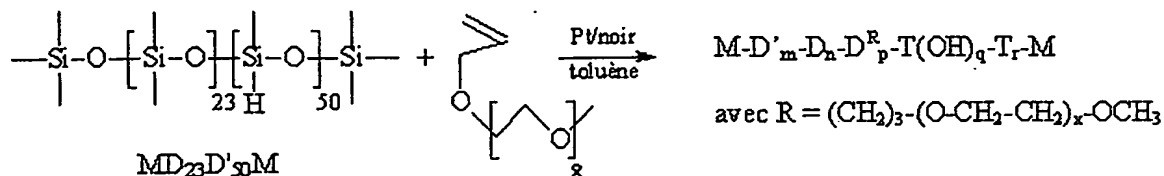
Les exemples suivants sont donnés à titre illustratif et ils ne peuvent être considérés comme une limite de la portée de l'invention.

30

EXEMPLES

Exemple 1 : Préparation des organohydrogénopolysiloxanes fonctionnalisés par des groupements éther de polyoxyéthylènes POS (A1), POS (A2) et POS (A3):

5 a) POS (A1) - schéma réactionnel :



Mode opératoire :

M = $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}_{1/2}$; D = $(\text{CH}_3)_2\text{SiO}_{2/2}$; D' = $(\text{CH}_3)\text{SiHO}_{2/2}$; D^R = $(\text{CH}_3)\text{Si(R)O}_{2/2}$; T(OH) = $(\text{CH}_3)\text{Si(OH)O}_{2/2}$; T = $(\text{CH}_3)\text{SiO}_{3/2}$; avec R = $(\text{CH}_2)_3\text{-(O-CH}_2\text{-CH}_2\text{)}_x\text{-OCH}_3$.

10

Dans un réacteur de 1L muni d'une agitation de type impeller, d'un réfrigérant suivi d'un bulleur et d'une contre pôle (contenant la sonde de température), dans le pied de réacteur sont chargés 108,08 g de toluène et 7,00 g de Platine sur noir (soit 250 ppm par rapport à la masse réactionnelle). Le milieu réactionnel est ensuite porté à 80°C.

15

Une coulée de l'huile silicone MD₂₃D'₅₀M (159g soit 1,75 mole SiH) et de l'allyloxypolyéther (309g soit 0,73 mole) est alors réalisée en 2 heures à l'aide d'une ampoule de coulée contenant les deux produits ainsi que 106,6g de toluène. Cette réaction est effectuée à environ 80°C sous ciel d'azote et sous agitation mécanique. La réaction est considérée comme terminée quand le taux de transformation des SiH souhaité (40%) est atteint, le chauffage et l'agitation sont alors arrêtés.

20

Une filtration est ensuite réalisée dans un filtre en aluminium équipée d'une membrane en cellulose recouverte de terre diatomée sous pression d'azote. Après élimination des volatils sous pression réduite (environ 5 mBars) et à 150°C, une quantité de 322,36g est obtenue. Le produit obtenu POS (A1) a une répartition de masse en nombre Mn pst = 1050, de masse en poids Mw pst = 5190 et sa structure est la suivante :

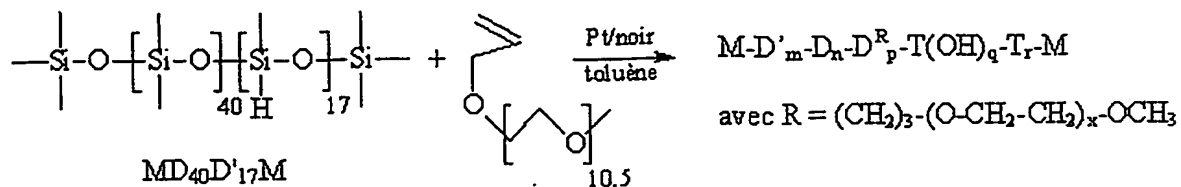
25

M-D'_m-D_n-D^R_p-T(OH)_q-T_r-M

30

avec R = $(\text{CH}_2)_3\text{-(O-CH}_2\text{-CH}_2\text{)}_x\text{-OCH}_3$

	m	n	p	q	r	x	%mol OE greffé
POS (A1)	22,4	23,5	20	2	8,8	8	78

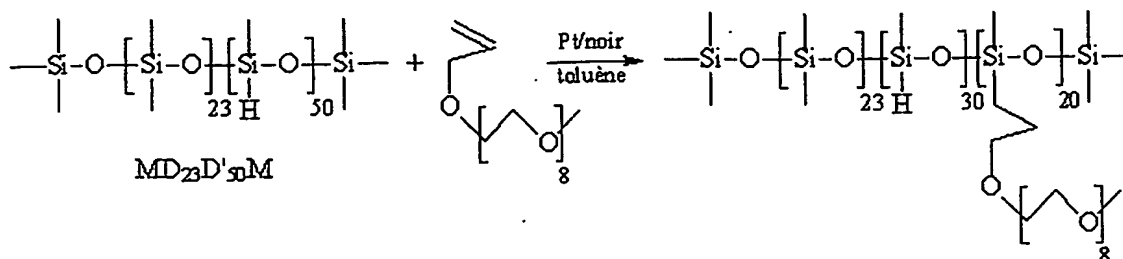
b) POS (A2) - schéma réactionnelMode opératoire

- 5 Dans un réacteur de 1L muni d'une agitation de type impeller, d'un réfrigérant suivi d'un bulleur et d'une contre pôle (contenant la sonde de température), sont chargés dans le réacteur 249,9g de toluène et 2g de Platine sur noir (soit 100ppm par rapport à la masse réactionnelle). Le milieu réactionnel est ensuite porté à 80°C.
- 10 Une co-coulée de l'huile silicone (250,3g soit 1,03 mole de SiH) et de l'allyloxypolyéther (200,2g soit 0,37 mole) est alors réalisée en 2 heures à l'aide de pompe péristaltiques. Cette réaction est effectuée à environ 80°C sous ciel d'azote et sous agitation mécanique. La synthèse est considérée comme terminée lorsque le taux de transformation des SiH souhaité (33%) est atteint, le
- 15 chauffage et l'agitation sont alors arrêtés.
- Une filtration est alors réalisée dans un filtre en aluminium équipée d'une membrane en cellulose recouverte de primisil sous pression d'azote. Puis les volatils sont éliminés par distillation sous pression réduite (environ 5 mBar) et à 150°C. On obtient une masse de 605,4 g de POS (A2) contenant encore du
- 20 toluène. La répartition des masses de ce produit est la suivante : Mn pst = 4950, Mw pst = 11500. La structure déterminée par RMN est la suivante pour le POS (A2):
- M-D'_m-D_n-D^R_p-T(OH)_q-T_r-M
avec R = (CH₂)₃-(O-CH₂-CH₂)_x-OCH₃

25

	m	n	p	q	r	x	%mol greffé
POS (A2)	9,7	46,6	6,1	1,4	0	10,5	84

c) POS (A3) - schéma réactionnel :

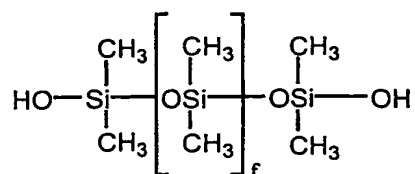
Mode opératoire :

- 5 Dans un réacteur de 2L muni d'une agitation de type impeller, d'un réfrigérant suivi d'un bulleur et d'une contre pôle (contenant la sonde de température), sont ajoutés dans le réacteur 398,2g de xylène et 6,03g de Platine sur noir (soit 125 ppm par rapport à la masse réactionnelle). Le milieu réactionnel est ensuite porté à 80°C.
- 10 Une co-coulée de l'huile silicone (287,3g soit 2,93 moles SiH) et de l'allyloxypolyéther (502,1g soit 1,18 mole) est alors réalisée en 2 heures à l'aide de pompe péristaltiques. Cette réaction est effectuée à environ 80°C sous ciel d'azote et sous agitation mécanique.
- La réaction est terminée lorsque le taux de transformation des SiH souhaité (40%)
- 15 est atteint, le chauffage et l'agitation sont alors arrêtés. Le produit est filtré sur un filtre en aluminium équipée d'une membrane en cellulose recouverte de terre diatomée sous pression d'azote. L'élimination des volatils est effectuée par distillation sous pression réduite (environ 5 mBars) et à 150°C. La quantité de produit POS (A3) obtenu est de 665,4 g et la répartition des masses est la
- 20 suivante :

Mn pst	1840
Mw pst	3670

Exemple 2 : préparation de l'électrolyte polymère

L'huile POS (B1) utilisée dans les compositions des exemples est la suivante :



POS (B1)

avec $f=4$.

On prépare les compositions selon l'invention en mélangeant au moyen d'une turbine :

- a) 10 g d'un POS (A) préparé selon l'exemple 1,
- b) une quantité variable de sel LiTFSi (LiTFSi = lithium bistrifluorométhanesulfonamide) ;
- c) une quantité variable d'une huile POS (B1), et
- d) 0,1 g de dilaurate de dibutylétain.

Le mélange est porté à 70°C et cette température est maintenue pendant 16h de manière à permettre la réticulation. Après refroidissement, l'électrolyte polymère sous forme de film est récupéré.

Les quantités exactes des différents composants sont consignées dans le Tableau 1 suivant :

Tableau 1.

Electrolyte polymère préparé à partir de :	Quantité (g) de LiTFSi	Quantité (g) de POS (B1)
POS (A1) = Electrolyte E1	1,40	2,47
POS (A2) = Electrolyte E2	1,47	3
POS (A3) = Electrolyte E2	1,68	3

Exemple 3 : Mesure de la conductivité ionique.

Les mesures de conductivité ionique des 3 électrolytes E1, E2 et E3 ainsi que leurs évolutions avec la température ont été réalisées via l'utilisation de la technique de spectrométrie d'impédance complexe, technique permettant de déterminer les grandeurs caractéristiques de systèmes conducteurs telles leur résistance ou leur capacité.

Le film d'électrolyte solide est inséré et maintenu fixe entre deux électrodes en acier inox, le tout constituant la cellule de mesure principale. Ce dispositif expérimental est positionné à l'intérieur d'une étuve permettant un balayage en températures compris entre -20 et +80°C. La cellule est reliée à un impédancemètre Hewlett Packard HD4192A couplé à un ordinateur pour l'enregistrement des données. La cellule est soumise à une tension sinusoïdale de 100 mV crête à crête dans un domaine de fréquences allant de $5 \cdot 10^{-3}$ Hz à 13 MHz. Pour chaque échantillon, la mesure est réalisée après $\frac{3}{4}$ d'heure de maintien à la température de consigne. Dans ces conditions, les conductivités ioniques des électrolytes E1, E2 et E3 à 25°C, telles que mesurées par la méthode d'impédance complexe sont comprises entre 10^{-4} et $5 \cdot 10^{-6}$ Siemens/cm.

REVENDICATIONS

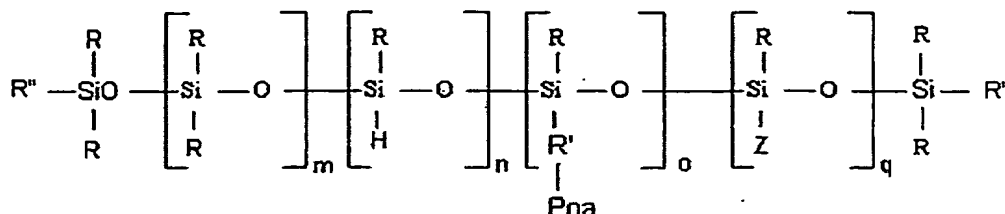
- 1.- Composition polymérisable et/ou réticulable par déshydrogéné-
condensation pour électrolyte de batterie comprenant :
- a) au moins un organohydrogénopolysiloxane (POS) (A) ayant, par molécule, au moins 2 atomes d'hydrogène directement liés aux atomes de silicium ;
 - b) au moins un organohydroxypolysiloxane (POS) (B) ayant, par molécule, au moins 2 groupements –OH directement liés aux atomes de silicium ;
 - c) une quantité efficace d'au moins un catalyseur de déshydrogéné-condensation (C) ; et
 - d) au moins un sel électrolyte (D) ;
- avec comme condition supplémentaire que le POS (A) et/ou le POS (B) comporte(nt) par molécule au moins un motifs siloxyle comprenant au moins un groupement directement lié à un atome de silicium comprenant une fonction éther de polyoxyalkylène (Poa).

- 2.- Composition polymérisable et/ou réticulable par déshydrogéné-
condensation pour électrolyte de batterie selon la revendication 1 comprenant :
- a) au moins un organohydrogénopolysiloxane (POS) (A) ayant, par molécule, au moins 2 atomes d'hydrogène directement liés aux atomes de silicium et au moins un groupement directement lié à un atome de silicium comprenant une fonction éther de polyoxyalkylène (Poa);
 - b) au moins un organohydroxypolysiloxane (POS) (B) ayant, par molécule, au moins 2 groupements –OH directement liés aux atomes de silicium ,
 - c) une quantité efficace d'au moins un catalyseur de déshydrogéné-condensation (C) ; et
 - d) au moins un sel électrolyte (D).

- 3.- Composition polymérisable et/ou réticulable par déshydrogéné-
condensation pour électrolyte de batterie selon l'une des revendications précédentes caractérisée en ce que la fonction éther de polyoxyalkylène (Poa) du (POS) (A) est de type éther de polyoxyéthylène et/ou éther de polyoxypropylène.

4.- Composition polymérisable et/ou réticulable par déshydrogénécondensation pour électrolyte de batterie selon l'une des revendications précédentes caractérisée en ce que le (POS) (A) est un copolymère essentiellement linéaire statistique, séquencé ou à bloc, de formule générale

5 moyenne (I) suivante :



et pouvant éventuellement comporter des motifs de formule $\text{RSiO}_{3/2}$ (T), formule dans laquelle :

- les symboles R' , identiques ou différents entre eux, représentent chacun un radical comprenant de 2 à 50 atomes de carbone ;
- les symboles R et R'' , identiques ou différents entre eux, représentent chacun :
 - un hydrogène, un radical alkyle linéaire ou ramifié contenant 1 à 8 atomes de carbone, éventuellement substitué par au moins un halogène, de préférence le fluor, les radicaux alkyle étant de préférence méthyle, éthyle, propyle, octyle et 3,3,3-trifluoropropyle,
 - un radical cycloalkyle contenant entre 5 et 8 atomes de carbone cycliques, éventuellement substitué,
 - un radical aryle contenant entre 6 et 12 atomes de carbone, éventuellement substitué, ou
 - une partie aralkyle ayant une partie alkyle contenant entre 5 et 14 atomes de carbone et une partie aryle contenant entre 6 et 12 atomes de carbone, substituée éventuellement sur la partie aryle par des halogènes, des alkyles et/ou des alcoyles contenant 1 à 3 atomes de carbone,
- les symboles Z , identiques ou différents entre eux, représentent chacun un radical hydroxyle ou alkoxyle,
- les symboles Poa , identiques ou différents entre eux, représentent chacun des groupements de type éther de polyoxyalkylène, de préférence éther de polyoxyéthylène et/ou éther de polyoxypropylène;
- m est un nombre entier ou fractionnaire supérieur ou égal à 0 ;
- n est un nombre entier ou fractionnaire supérieur ou égal à 2 et éventuellement peut-être égal à 0 avec comme condition que lorsque n est égal à 0 alors les deux groupements R'' sont des atomes d'hydrogène ;
- o est un nombre entier ou fractionnaire supérieur ou égal à 1, et
- q est un nombre entier ou fractionnaire supérieur ou égal à 0

5.- Composition polymérisable et/ou réticulable par déshydrogénécondensation pour électrolyte de batterie selon la revendication 4 caractérisée en ce que :

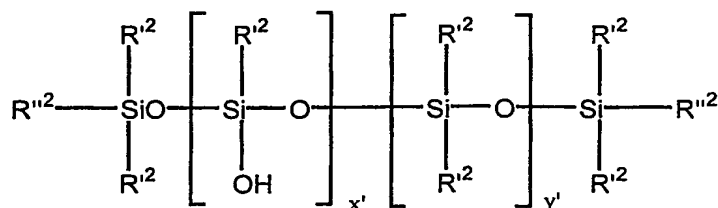
- 5 - m et n sont compris entre 2 et 200 ;
 - o est compris entre 1 et 50 ; et
 - q est compris entre 0 et 10.

6.- Composition polymérisable et/ou réticulable par déshydrogénécondensation pour électrolyte de batterie selon la revendications 4 caractérisée en ce que les groupements (-R'-Poa) sont choisis parmi les groupements suivants:

-(CH₂)₃-O-(CH₂CH₂-O)_m-CH₃ ; -(CH₂)₂-O-(CH₂CH₂-O)_m-CH₃ ;
 -(CH₂)₃-O-(CH(CH₃)-CH₂-O)_m-CH₃ et -(CH₂)₂-O-(CH(CH₃)-CH₂-O)_m-CH₃

15 avec m ≤ 14.

7.- Composition polymérisable et/ou réticulable par déshydrogénécondensation pour électrolyte de batterie selon l'une des revendications 1 à 2 caractérisée en ce que le (POS) (B) est un copolymère essentiellement linéaire statistique, séquencé ou à bloc, de formule générale moyenne (II) suivante :



et pouvant éventuellement comporter des motifs de formule RSiO_{3/2} (T) formule dans laquelle :

- 25 - x' est un nombre entier ou fractionnaire supérieur ou égal à 2 et pouvant éventuellement être égal à 0 ;
 - y' est un nombre entier ou fractionnaire supérieur ou égal à 0 ;
 - les symboles R'² et R''² , identiques ou différents entre eux, représentent chacun:
 30 - un radical alkyle linéaire ou ramifié contenant 1 à 8 atomes de carbone, éventuellement substitué par au moins un halogène, de préférence le fluor, les radicaux alkyle étant de préférence méthyle, éthyle, propyle, octyle et 3,3,3-trifluoropropyle,

·un radical cycloalkyle contenant entre 5 et 8 atomes de carbone cycliques, éventuellement substitué,

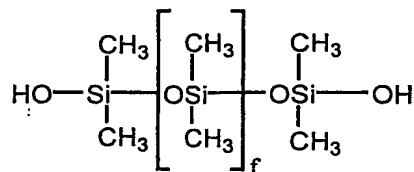
·un radical aryle contenant entre 6 et 12 atomes de carbone éventuellement substitué, et/ou

- 5 ·une partie aralkyle ayant une partie alkyle contenant entre 5 et 14 atomes de carbone et une partie aryle contenant entre 6 et 12 atomes de carbone, substituée éventuellement sur la partie aryle,
avec comme condition que lorsque $x' = 0$ alors les deux groupements R''^2 correspondent à $-OH$.

10

8.- Composition polymérisable et/ou réticulable par déshydrogénécondensation pour électrolyte de batterie selon l'une des revendications 1 à 2 et 7 caractérisée en ce que le (POS) (B) est un α,ω -bis (hydroxy)polydiméthylsiloxane de formule générale moyenne (III) suivante :

15



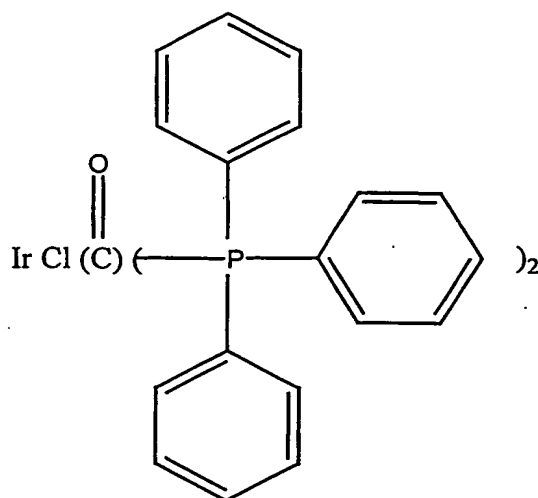
avec f supérieur ou égal à 0 et de préférence $0 \leq f \leq 200$

- 20 9.- Composition polymérisable et/ou réticulable par déshydrogénécondensation pour électrolyte de batterie selon la revendication 1 ou 2 caractérisé en ce que le catalyseur de déshydrogénécondensation (C) est un dérivé ou complexe métallique à base de platine, bore, rhodium, palladium, étain ou iridium.

- 25 10.- Composition polymérisable et/ou réticulable par déshydrogénécondensation pour électrolyte de batterie selon la revendication 9 caractérisée en ce que lorsque le catalyseur de déshydrogénécondensation (C) est à base d'étain ou de platine, les proportions des POS (A) et (POS) (B) sont déterminées de manière à ce que le ratio $r^1 = \text{nombre de SiH du POS (A)} / \text{nombre de SiOH du POS (B)}$ soit compris entre 0,5 et 5 et de préférence entre 0,9 et 2,1.
- 30

- 11.- Composition polymérisable et/ou réticulable par déshydrogénécondensation pour électrolyte de batterie selon la revendication 9 caractérisée en ce que le catalyseur (C) est choisi parmi le groupe constitué des catalyseurs suivants :
- 35

le dilaurate de dibutylétain, le catalyseur de Karstedt et le catalyseur d'iridium de formule (IV) suivante :



5

12.- Composition polymérisable et/ou réticulable par déshydrogénécondensation pour électrolyte de batterie selon la revendication 1 ou 2 caractérisée en ce que le sel électrolyte (D) est constitué :

- d'un cation choisi parmi le groupe constitué par les entités suivantes : les cations métalliques, les ions ammoniums, les ions amidiniums et les ions guanidiums ; et
- d'un anion choisi parmi le groupe constitué par les entités suivantes : les ions chlorures, les ions bromures, les ions iodures, les ions perchlorates, les ions thyocyanates, les ions tétrafluoroborates, les ions nitrates, AsF_6^- , PF_6^- , les ions stéarylsulfonates, les ions trifluorométhanesulfonates, les ions octylsulfonates, les ions dodécylbenzènesulfonates, R^4SO_3^- , $(\text{R}^4\text{SO}_2)(\text{R}^5\text{SO}_2)\text{N}^-$ et $(\text{R}^4\text{SO}_2)(\text{R}^5\text{SO}_2)(\text{R}^6\text{SO}_2)\text{C}^-$, dans chaque formule les radicaux R^4 , R^5 et R^6 sont identiques ou différents et représentent des groupements électro-attracteurs.

20

13.- Composition polymérisable et/ou réticulable par déshydrogénécondensation pour électrolyte de batterie selon la revendication 12 caractérisée en ce que les radicaux R^4 , R^5 et R^6 sont des groupement électro-attracteurs de type perfluoroaryle ou perfluoroalkyle comprenant de 1 à 6 atomes de carbone.

25

14.- Composition polymérisable et/ou réticulable par déshydrogénécondensation pour électrolyte de batterie selon la revendication 12 caractérisée en ce que le sel électrolyte (D) comprend un cation métallique choisi parmi les

métaux alcalins et alcalino-terreux des groupes 1 et 2 de la classification périodique [Chem. & Eng. News, vol 63, n°5, 26 du 4 Février 1985].

5 15.- Composition polymérisable et/ou réticulable par déshydrogénécondensation pour électrolyte de batterie selon la revendication 14 caractérisée en ce que le sel électrolyte (D) comprend un cation métallique de type lithium.

10 16.- Composition polymérisable et/ou réticulable par déshydrogénécondensation pour électrolyte de batterie selon la revendication 15 caractérisée en ce que la quantité du sel électrolyte (D) est déterminée de manière à ce que le ratio molaire O/Li soit compris entre 15 et 40 et de préférence compris entre 20 et 25.

15 17.- Composition polymérisable et/ou réticulable par déshydrogénécondensation pour électrolyte de batterie selon les revendications 1, 2, 15 ou 16 caractérisée en ce que le sel électrolyte (D) est choisi parmi le groupe constitué par les composés suivants :
LiClO₄, LiBF₄, LiPF₆, LiAsF₆, LiCF₃SO₃, LiN(CF₃SO₂)₂, Li(C₂F₅SO₂)₂ et un mélange de ces composés.

20 18.- Composition polymérisable et/ou réticulable par déshydrogénécondensation pour électrolyte de batterie selon la revendication 12 caractérisée en ce que le cation métallique est choisi parmi les métaux de transition.

25 19.- Composition polymérisable et/ou réticulable par déshydrogénécondensation pour électrolyte de batterie selon la revendication 18 caractérisée en ce que le cation métallique est choisi parmi le groupe constitué du manganèse, fer, cobalt, nickel, cuivre, zinc, calcium, manganèse et argent.

30 20.- Composition polymérisable et/ou réticulable par déshydrogénécondensation pour électrolyte de batterie selon l'une des revendications précédentes caractérisée en ce qu'elle comprend un électrolyte organique (E).

35 21.- Composition polymérisable et/ou réticulable par déshydrogénécondensation pour électrolyte de batterie selon la revendication 20 caractérisée en ce que l'électrolyte organique (E) est choisi parmi le groupe constitué des composés suivants :

carbonate de propylène, carbonate d'éthylène, carbonate de diéthyle, carbonate de diméthyle, carbonate d'éthylméthyle, γ -butyrolactone, 1,3-dioxolane, diméthoxyéthane, tétrahydrofurane, diméthyl sulfoxyde et polyéthylèneglycol diméthyléther.

5

22.- Un électrolyte polymère pour batterie obtenu par polymérisation et/ou réticulation par voie de déshydrogéné-condensation, éventuellement activée thermiquement, d'une composition polymérisable et/ou réticulable selon l'une des revendications 1 à 21.

10

23.- Une batterie polymère comprenant un électrolyte polymère selon la revendication 22 disposé entre une anode et une cathode.

15

24.- Une batterie polymère selon la revendication 22 caractérisée en ce qu'au moins un des constituants de la cathode est choisi parmi le groupe constitué des composés suivants :

lithium métallique, alliages de lithium, matériaux inorganiques comprenant des insertions de lithium et matériaux carbonatés comprenant des insertions de lithium.

20

25 - Utilisation d'une batterie polymère selon la revendication 23 ou 24 dans un satellite géostationnaire ou un véhicule électrique et hybride

25

30

35

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C08L83/04 C08L83/06 H01B1/12

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C08L H01B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 2002/051911 A1 (OKADA KENJI) 2 May 2002 (2002-05-02) cited in the application the whole document	1-25
A	US 4 322 518 A (BLIZZARD JOHN D) 30 March 1982 (1982-03-30) column 7, line 7 - column 8, line 22; claims 1-12; examples 12-18	1-25
A	US 5 548 055 A (VENTURA SUSANNA C ET AL) 20 August 1996 (1996-08-20) the whole document	1-25



Further documents are listed in the continuation of box C.



Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

T later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

X document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

Y document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

G document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

15 September 2004

Date of mailing of the international search report

22/09/2004

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Contet, F

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/FR2004/000708

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 2002051911 A1	02-05-2002	WO 0025323 A1 JP 2000198927 A JP 2000198928 A	04-05-2000 18-07-2000 18-07-2000
US 4322518 A	30-03-1982	AU 543231 B2 AU 7891481 A BR 8108900 A CA 1169598 A1 DE 3173848 D1 EP 0053471 A2 JP 3023576 B JP 57501857 T MX 160137 A WO 8201881 A1	04-04-1985 17-06-1982 26-10-1982 19-06-1984 27-03-1986 09-06-1982 29-03-1991 14-10-1982 06-12-1989 10-06-1982
US 5548055 A	20-08-1996	AT 183603 T CA 2210403 A1 DE 69603828 D1 DE 69603828 T2 EP 0796511 A2 JP 11502543 T WO 9621953 A2 US 5633098 A US 5998559 A	15-09-1999 18-07-1996 23-09-1999 17-02-2000 24-09-1997 02-03-1999 18-07-1996 27-05-1997 07-12-1999

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale No

PCT/FR2004/000708

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE

CIB 7 C08L83/04 C08L83/06 H01B1/12

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

CIB 7 C08L H01B

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)

EPO-Internal, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie °	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	US 2002/051911 A1 (OKADA KENJI) 2 mai 2002 (2002-05-02) cité dans la demande le document en entier -----	1-25
A	US 4 322 518 A (BLIZZARD JOHN D) 30 mars 1982 (1982-03-30) colonne 7, ligne 7 - colonne 8, ligne 22; revendications 1-12; exemples 12-18 -----	1-25
A	US 5 548 055 A (VENTURA SUSANNA C ET AL) 20 août 1996 (1996-08-20) le document en entier -----	1-25



Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents



Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

° Catégories spéciales de documents cités:

- *A* document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- *E* document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- *L* document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- *O* document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- *P* document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

T document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention

X document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

Y document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier

Z document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

15 septembre 2004

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

22/09/2004

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale

Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Contet, F

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande Internationale No

PCT/FR2004/000708

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 2002051911 A1	02-05-2002	WO 0025323 A1 JP 2000198927 A JP 2000198928 A	04-05-2000 18-07-2000 18-07-2000
US 4322518 A	30-03-1982	AU 543231 B2 AU 7891481 A BR 8108900 A CA 1169598 A1 DE 3173848 D1 EP 0053471 A2 JP 3023576 B JP 57501857 T MX 160137 A WO 8201881 A1	04-04-1985 17-06-1982 26-10-1982 19-06-1984 27-03-1986 09-06-1982 29-03-1991 14-10-1982 06-12-1989 10-06-1982
US 5548055 A	20-08-1996	AT 183603 T CA 2210403 A1 DE 69603828 D1 DE 69603828 T2 EP 0796511 A2 JP 11502543 T WO 9621953 A2 US 5633098 A US 5998559 A	15-09-1999 18-07-1996 23-09-1999 17-02-2000 24-09-1997 02-03-1999 18-07-1996 27-05-1997 07-12-1999